

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT
ATTORNEYS26th Floor, OAP TOWER, 8-30,
Tenmabashi 1-chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-6026
Japan

Date of mailing (day/month/year) 03 December 2003 (03.12.03)	
Applicant's or agent's file reference H1901-01	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP03/12863	International filing date (day/month/year) 08 October 2003 (08.10.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 10 October 2002 (10.10.02)
Applicant MIYAMA CHEMICAL CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
10 Octo 2002 (10.10.02)	2002/297942	JP	27 Nove 2003 (27.11.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Authorized officer

Farid ABBOU

Telephone No. (41-22) 338 8169

08.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 7 9 4 2
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 7 9 4 2]

出 願 人 三 山 化 成 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

REC'D 27 NOV 2003

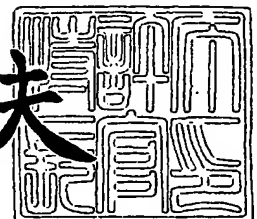
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 R6953

【提出日】 平成14年10月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L101/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市平野区加美北5丁目7番10号 三山化成株式会社内

 【氏名】 三山 重敏

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市平野区加美北5丁目7番10号 三山化成株式会社内

 【氏名】 岩元 幸二

【特許出願人】

 【識別番号】 592248455

 【氏名又は名称】 三山化成株式会社

【代理人】

 【識別番号】 110000040

 【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

 【代表者】 池内 寛幸

 【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 139757

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂と添加剤とを加熱混練する混練工程を含む樹脂組成物の製造方法であって、前記混練工程に先立ち、前記熱可塑性樹脂と添加剤とを予備加熱して混合する予備工程をさらに含み、この予備工程で得られた混合物を前記予備工程終了時の温度を保って、または適度に温度を下げた加熱状態で前記混練工程に移行し混練する製造方法。

【請求項 2】 前記添加剤が、無機難燃剤を含む請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記無機難燃剤において、数平均粒子径 M_n と重量平均粒子径 M_w との比 M_n/M_w が $0.2 \sim 1.0$ の範囲である請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記無機難燃剤において、粒子径 $0.70 \sim 15.0 \mu m$ の粒子の含有率が 90.0% 以上である請求項 2 または 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】 前記無機難燃剤が、対向する二つのロータをそれぞれ同一方向または逆方向に回転させて生じた流体剪断力により粉碎した微細粒子である請求項 2 から 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】 前記無機難燃剤と前記熱可塑性樹脂との混合比が、重量比で $2/1 \sim 1/20$ の範囲である請求項 2 から 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】 前記無機難燃剤が、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求項 2 から 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】 前記熱可塑性樹脂の融点が、 $70 \sim 350^\circ C$ である請求項 2 から 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】 前記添加剤が、植物組織由来粉末、炭素粉末、無機塩および顔料からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 10】 前記添加剤が、木粉、紙粉碎物、茶殻粉碎物、コーヒーかす粉碎物、カーボンブラック、タルク、木炭粉碎物、竹炭粉碎物、カカオ豆殻粉碎

物、有機顔料、無機顔料および炭酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 1】 前記添加剤が水酸化マグネシウムを含み、前記混合物の前記混錬工程移行時の温度が 50～150℃の範囲である請求項 1 から 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 2】 前記添加剤が水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムを含み、前記混合物の前記混錬工程移行時の温度が 50～130℃の範囲である請求項 1 から 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 3】 前記添加剤が木粉を含み、前記混合物の前記混錬工程移行時の温度が 50～100℃の範囲である請求項 1、9 または 10 に記載の製造方法。

【請求項 1 4】 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS)、アクリロニトリル・スチレン共重合体 (AS)、ポリスチレン (PS)、ポリエステル、熱可塑性エラストマー (サーモプラスチックエラストマー、TPE) および熱可塑性ウレタン (サーモプラスチックウレタン、TPU) からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求項 1 1 から 1 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 5】 前記ポリオレフィンが、ポリエチレン (PE) およびポリプロピレン (PP) のうち少なくとも一方を含み、前記ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ乳酸およびポリヒドロキシブチレート (PHB) からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求項 1 4 に記載の製造方法。

【請求項 1 6】 請求項 2 から 8 および 1 1 のいずれかに記載の製造方法により製造される樹脂組成物であり、前記無機難燃剤が水酸化マグネシウムを含む樹脂組成物。

【請求項 1 7】 請求項 2 から 8 および 1 2 のいずれかに記載の製造方法により製造される樹脂組成物であり、前記無機難燃剤が水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムを含む樹脂組成物。

【請求項 1 8】 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、アクリロニトリル・

ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS）、ポリスチレン（PS）、ポリエステル、熱可塑性エラストマー（サーモプラスチックエラストマー、TPE）および熱可塑性ウレタン（サーモプラスチックウレタン、TPU）からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求項16または17に記載の樹脂組成物。

【請求項19】 前記ポリオレフィンが、ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）のうち少なくとも一方を含み、前記ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ乳酸およびポリヒドロキシブチレート（PHB）からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求項16または17に記載の樹脂組成物。

【請求項20】 電線用被膜として使用する請求項16から19のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項21】 請求項20に記載の樹脂組成物により形成された被膜を含む電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電線用被膜等の用途には、難燃性を有する樹脂である塩化ビニルが広く用いられていたが、近年は、環境問題への配慮から、それらの用途からハロゲンを含むポリマーが廃止される傾向がある。

【0003】

前記のような用途において、塩化ビニルに代えてハロゲンを含まないポリマーを用いるための方法の一つとして、ポリオレフィン樹脂に水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤を混練する方法がある。しかし、無機難燃剤は、難燃性を高めるために大量に添加すると樹脂の機械的強度の低下等を招くため、難燃性と機械的強度との両立が重要である。特に、無機難燃剤が樹脂中に均

一に混練されないと、難燃性が十分に発揮されなかったり、機械的強度の低下を招いたりするおそれがある。

【0004】

無機難燃剤として例えば前記水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等を使用する場合、可能な限り粒径が細かく均一なものを使用すれば、樹脂組成物の機械的強度も低下し難く、また、比表面積が大きくなるために、より少ない添加量でも難燃性を発揮することができると考えられる。しかし、実際には、粉末は粒径が細くなるほど吸湿等により凝集を引き起こしやすいため、樹脂中に均一に混練することは難しく、やはり難燃性が発揮されなかったり機械的強度が低下したりするおそれがある。また、水酸化アルミニウムは、難燃剤としてはコストも低く、難燃性発揮等の性能も優れている物質であるが、比較的低い温度で分解してしまうため、特にポリプロピレン等の融点の高い樹脂中に混練するのは困難を伴う。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、例えば、微粒子や低温で分解しやすい添加剤を樹脂中に均一に混練することが可能な樹脂組成物の製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明の製造方法は、熱可塑性樹脂と添加剤とを加熱混練する混練工程を含む樹脂組成物の製造方法であって、前記混練工程に先立ち、前記熱可塑性樹脂と添加剤とを予備加熱して混合する予備工程をさらに含み、この予備工程で得られた混合物を前記予備工程終了時の温度を保持して、または適度に温度を下げた加熱状態で前記混練工程に移行し混練する製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施形態について説明する。

【0008】

熱可塑性樹脂と添加剤との混練に先立ち両者を混合することは従来から行われていたが、加熱された混合物は取扱いが難しいため、混練工程に移行する際は室温で押出機等に投入して混練していた。そのため、前記のように添加剤粒子の凝集が起こり均一な混練が困難な場合があった。また、凝集した添加剤粒子が熱伝導を阻害するため、混練する際に前記押出機等の加熱温度を樹脂の融点よりもかなり高くする必要があり、そのため添加剤の熱分解を引き起こしてしまうおそれがあった。

【0009】

しかし、本発明の製造方法は、前記混合物を加熱状態のままで前記混練工程に移行し混練するため、添加剤粒子の凝集を引き起こしにくい。この理由としては、前記混合物が加熱により脱水されているため吸湿による凝集がないこと等が考えられる。また、本発明の製造方法では、混練する際にあらかじめ前記混合物全体が加熱されているため、従来の方法と比較すると、混練する際の加熱がわずかで済む。そのため温度による添加剤の分解を引き起こしにくい。なお、上述の通り、前記混合物を前記混練工程に移行する際は、前記予備工程終了時の温度を保ったまま前記混練工程に移行しても良いが、適度に温度を下げた加熱状態で前記混練工程に移行しても良い。例えば、高温で長時間放置すると分解してしまう添加剤を使用する場合は、添加剤が分解せず、しかも混練しやすい程度の温度に下げて前記混練工程に移行することが好ましい。

【0010】

前記添加剤は、例えば、無機難燃剤を含むことが好ましい。

【0011】

前記無機難燃剤においては、数平均粒子径 M_n と重量平均粒子径 M_w との比 M_n/M_w が0.2～1.0の範囲であることがより好ましく、 M_n/M_w が0.4～1.0の範囲であることが特に好ましい。また、粒子径0.70～15.0 μm の粒子の含有率が90.0%以上であることがより好ましく、粒子径1.0～10.0 μm の粒子の含有率が90.0%以上であることがさらに好ましく、粒子径1.0～10.0 μm の粒子の含有率が95.0%以上であることが特に

好ましい。このように粒径のばらつきを少なく、さらに粒子を細かくすることにより、樹脂組成物の混練状態が均一となり、さらに難燃性が発揮されやすくなり、機械的強度も低下しにくくなる。

【0012】

また、前記無機難燃剤は、対向する二つのロータをそれぞれ同一方向または逆方向に回転させて生じた流体剪断力により粉碎した微細粒子であることがより好ましい。このような方法で粉碎することにより、粒径のばらつきが少ない微細粒子を得ることができる。このような方法を使用できる機器としては、特に限定されないが、例えば、日機装株式会社の商品名トルネードミル250型および400型等がある。前記粉碎方法は、流体剪断力を利用した粉碎方法であり、粒子が機器本体とほとんど衝突することがないため、ジェットミル、回転ミル等を用いる従来の粉碎方法と比較して、粒径が細かく揃った粒子が得やすい。

【0013】

前記無機難燃剤と前記熱可塑性樹脂との混合比は特に限定されないが、例えば、重量比で2/1～1/20の範囲である。また、前記無機難燃剤の種類も特に限定されず、任意であるが、例えば、金属水酸化物および金属炭酸塩のうち少なくとも一方を含むことが好ましく、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも一種類を含むことがより好ましい。

【0014】

本発明の製造方法に使用する熱可塑性樹脂の融点は、例えば70～350℃、好ましくは80～270℃、より好ましくは100～200℃である。また、前記熱可塑性樹脂の種類は特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS）、ポリスチレン（PS）、ポリエステル、熱可塑性エラストマー（サーモプラスチックエラストマー、TPE）および熱可塑性ウレタン（サーモプラスチックウレタン、TPU）からなる群から選択される少なくとも一種類を含むことが好ましい。なお、ポリオレフィンは熱可塑性オレフィン（サーモプラスチックオレフィン、TPO）と呼ばれることがある。TPOはオレフ

インの単独重合体でも共重合体でも良く、具体的には、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、およびPEとPPの共重合体等を用いることができる。

【0015】

前記ポリオレフィン、ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）のうち少なくとも一方を含むことがより好ましく、前記ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ乳酸およびポリヒドロキシブチレート（PHB）からなる群から選択される少なくとも一種類を含むことがより好ましい。

【0016】

なお、前記熱可塑性樹脂に生分解性が要求される場合は生分解性樹脂を使用することが好ましい。生分解性樹脂としては、例えばポリエステル系生分解性樹脂が好ましく、より好ましくはポリ乳酸系生分解性樹脂、特に好ましくはポリ乳酸およびポリヒドロキシブチレートである。

【0017】

本発明の製造方法により製造される樹脂組成物は、例えば、前記無機難燃剤が水酸化マグネシウムを含むことが好ましく、その水酸化マグネシウムが前記のような粒径が微細で均一な粒子であることがより好ましい。また、その他の例として、前記無機難燃剤が水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムを含むことが好ましく、その水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムのうち少なくとも一方が、前記のような粒径が微細で均一な粒子であることがより好ましい。これら樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂の好ましい具体例は前記の通りであるが、例えばポリプロピレンを含むことが耐熱性および機械的強度等の観点から特に好ましい。

【0018】

上記のような樹脂組成物は、本発明の製造方法以外で製造しても良いが、本発明の製造方法で製造すれば、熱分解しやすい水酸化アルミニウム粒子や凝集しやすい微粒子を樹脂中に均一に混練することが可能であり、高い難燃性および機械的強度を得ることができる。また、これら樹脂組成物の用途は特に限定されない。

が、例えば電線用被膜として使用することが好ましく、この被膜を含む電線は、耐熱性、耐衝撃性、耐摩耗性等が優れている。

【0019】

本発明の製造方法により混練することのできる添加剤は無機難燃剤に限定されず、それ以外にも種々の添加剤を用いることが可能である。例えば、前記添加剤が、植物組織由来粉末、炭素粉末、無機塩および顔料からなる群から選択される少なくとも一種類を含むことが好ましく、木粉、紙粉砕物、茶殻粉砕物、コーヒーかす粉砕物、カーボンプラック、タルク、木炭粉砕物、竹炭粉砕物、カカオ豆殻粉砕物、有機顔料、無機顔料および炭酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも一種類を含むことがより好ましい。木粉、紙、茶殻等は加熱により炭化や燃焼を引き起こしてしまうため、樹脂中に混練することは難しいが、本発明の製造方法によれば、混練中の加熱を最小限に抑えることができるため、例えばポリプロピレン等の融点の高い樹脂中に混練することも可能になる。なお、木炭としては例えば備長炭が好ましい。

【0020】

例えば、廃木材等を粉砕して本発明の製造方法により樹脂中に混練することにより、廃木材を樹脂組成物用充填剤として有効利用し、機械的強度に優れた樹脂組成物を製造することができるため、廃木材の有効なリサイクルが可能となる。また、従来の方法では樹脂中への混練が難しかった茶殻粉砕物を混練することで、抗菌性や芳香性を有する樹脂組成物を製造すること等も可能である。

【0021】

本発明の製造方法は、具体的には、例えば以下のようにして実施することができる。しかし、本発明はこれに限定されない。

【0022】

すなわち、まず、熱可塑性樹脂と添加剤とを予備加熱して混合する予備工程を行なう。この予備工程に使用する機器は特に限定されないが、例えば、三井三池加工機株式会社の商品名ヘンシェルミキサーという機器を用いて行なうことができる。

【0023】

前記予備工程における加熱温度は特に限定されず、熱可塑性樹脂の融点等により適宜設定すれば良いが、ポリプロピレンを用いる場合は、例えば80～200℃、好ましくは100～180℃、より好ましくは120～180℃である。攪拌速度も特に限定されないが、均一な混合を効率的に行い、混合物の温度むら等をなくすために、可能な範囲でなるべく高速であることが好ましい。前記攪拌速度は、前記ヘンシェルミキサーを用いる場合は、例えば400～1000rpmである。熱可塑性樹脂は、添加剤との均一な混合が行ないやすいという理由により、パウダーを使用することが好ましいが、その他、ペレット等の形態で使用するでも均一な混合を行なうことが十分可能である。

【0024】

次に、前記予備工程で得られた混合物をただちに、または適度に温度を下げて混練工程に移行する。混練工程移行時の前記混合物の温度は特に限定されず、熱可塑性樹脂と添加剤の種類等により適宜設定すれば良いが、例えば、前記混合物が添加剤として水酸化マグネシウムを含む場合は50～150℃が好ましく、水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムとを含む場合は50～130℃が好ましく、木粉を含む場合は50～100℃が好ましい。特に、木粉を混練する場合、木粉を高温で長時間放置しておくとも炭化や燃焼等を起こしてしまうため、適温まで冷却してから前記混練工程に移行することが好ましい。なお、上記混合物において、熱可塑性樹脂の好ましい具体例は前記の通りであり、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンのうち少なくとも一方を含むことがより好ましい。

【0025】

そして、前記混合物を加熱混練し、押出成形等により成形して目的の樹脂組成物を得る。この時使用する機器は特に限定されないが、例えば、スクリーン成形機、プランジャー成形機、シート成形機、異形押出機、インフレーション成形機、プレス成形機、カレンダー成形機等を適宜使用することができる。成形方法も特に限定されないが、例えば、ストランドカット法、ホットカット法、セミアンダーウォーターカット法、ウォーターカット法、シートカット法等を適宜使用することができる。なお、前記加熱混練の際、前記混合物中に、さらにその他の添加剤、例えば低分子量の滑剤等を添加しても良い。

【0026】

前記加熱混練時の加熱温度は特に限定されず、熱可塑性樹脂と添加剤の種類等により適宜設定すれば良いが、ポリプロピレンと水酸化マグネシウム、またはポリプロピレンと木粉の組み合わせの場合は、例えば160～300℃である。本発明は、前記混合物があらかじめ予備加熱されていることにより、前記加熱混練時の加熱を最小限にすることができる。例えば、前記混合物全体があらかじめ熱可塑性樹脂の軟化温度より若干低い温度まで加熱され、熱可塑性樹脂と添加剤とが均一に混合された状態として前記加熱混練工程に移行することが好ましい。このような状態であれば、前記加熱混練工程において、スクリー押出機等の内部で若干加圧するのみで前記熱可塑性樹脂を溶融させ、前記混合物を混練状態に変化させることも可能である。前記混練状態に変化させた混合物をそのままスクリー押出機等から押出せば、成形が完了する。本発明では、このようにして、従来の混練方法よりもはるかに低温で、かつ攪拌をほとんど行わずに混練することもできる。

【0027】

【実施例】

次に、本発明の実施例について説明する。

【0028】

(実施例1)

以下のような方法により、ポリプロピレン（PP）に木粉が混練された樹脂組成物を製造した。すなわち、まず、攪拌機を準備した。この攪拌機は、前記ヘンシェルミキサーの内面全面に波形形状の凹凸を形成してメッキ加工を施し、さらにプーリーを交換して回転数を通常の1.7倍に上げたものであり、通常のヘンシェルミキサーと同様の方法により使用することができる。

【0029】

次に、この攪拌機を200℃に加熱した後、その内部に、乾燥木粉51kg（100メッシュパス品、かさ密度約0.23g/cm³）およびPPペレット49kg（出光石油化学株式会社、商品名PN640、かさ密度約0.62g/cm³）を投入し、攪拌を開始した。攪拌が進むとともに、溶融したPPペレット

がヘンシェルミキサー内面の前記凹凸と衝突し、メルトフィルム（PPの微少な薄膜）が形成されていった。次第にメルトフィルムが形成され、PPメルトフィルムと木粉との均一な攪拌混合物が形成されたところで攪拌を止めた。このとき、前記攪拌混合物のかさ密度は $0.3 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ 、温度は $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲であった。そして、この攪拌混合物をただちにクーリングミキサーに投入し、冷却した。冷却は、前記攪拌混合物を攪拌用羽根で攪拌しながら、クーリングミキサーのジャケットをチラ装置（水冷装置）で冷却することにより行なった。

【0030】

そして、前記攪拌混合物の温度が 100°C となったところで、あらかじめ 100°C に加熱したスクリュウ成形機（ナカタニ機械社製、商品名NVC-100）に投入し、ホットカット法により押出造粒して目的の樹脂組成物を製造した。この樹脂組成物は、木粉の含有率が51重量%である。なお、押出造粒の条件は、 $C1 \sim C7 = 180$ 、 $D = 200$ 、スクリュウ回転数 120 rpm 、吐出量 170 kg/h に設定した。この樹脂組成物は、目視による表面観察により、ポリプロピレンと木粉とが均一に混練されていることを確認した。

【0031】

（実施例2～16）

実施例1に記載の条件を種々変化させ、様々な木粉含有樹脂組成物を製造した。製造は、下記（1）～（3）のうち少なくとも一つの条件を用いる他は実施例1と同様にして行なった。

（1） 木粉含有率を51重量%に代えて20重量%、30重量%または40重量%とする。

（2） PPに代えてポリエチレン（PE）またはリサイクルバンパー（RB）を用いる。

（3） スクリュー成形機に代えてプランジャー成形機を用いる。

これら実施例2～16の樹脂組成物は、実施例1と同様、樹脂と木粉とが均一に混練されていることを確認した。

【0032】

上記実施例 1～16 の樹脂組成物について、引張強度 (MPa)、曲げ強度 (MPa)、曲げ弾性率 (MPa) および Izod 衝撃値 (kJ/m²) を測定した。また、比較例 1 および 2 として、木粉を混合する前のポリプロピレン (ポリプロバージン) およびリサイクルバンパーについても同様の測定を行なった。引張強度、曲げ強度および曲げ弾性率の測定条件は、支点間距離 5 cm、チャート速度 5 cm/min、曲げ速度 0.5 cm/min で行なった。下記表 1 にその結果を示す。各測定値は、それぞれ 3 回ずつ測定した値の平均値である。実施例番号の後に記載の PP、PE および RB は、それぞれポリプロピレン、ポリエチレンおよびリサイクルバンパーを使用したことを示し、その後に記載の数字は木粉の含有量 (重量%) を、さらにその後の s および p はそれぞれスクリーン成形機およびプランジャー成形機を用いて成形したことを示す。例えば、(PP、51、s) は、木粉を全体の 51 重量% 含むポリプロピレン組成物であり、スクリーン成形機で成形したことを示す。

【0033】

(表 1)

実施例番号	引張強度	曲げ強度	曲げ弾性率	衝撃値
1 (PP、51、s)	19.9	35.0	2710	4.2
2 (PP、51、p)	21.9	35.5	2623	3.9
3 (PP、40、p)	23.6	36.6	2459	4.2
4 (PP、30、p)	26.2	38.6	2116	5.0
5 (PP、20、p)	25.1	39.3	2073	4.8
比較例 1 (PPのみ)	28.9	35.5	1032	7.7
6 (RB、51、s)	11.1	23.6	2060	4.5

7 (RB、51、p)	14.3	24.1	2172	4.9
8 (RB、40、p)	16.0	25.5	2038	5.5
9 (RB、30、p)	16.5	26.0	1909	5.6
10 (RB、20、p)	17.2	27.0	1870	6.2
比較例2 (RBのみ)	19.0	29.4	1218	33.6
11 (PE、51、s)	14.2	14.3	613	9.6
12 (PE、51、p)	13.4	13.8	497	14.0
13 (PE、40、s)	14.1	14.5	757	6.7
14 (PE、30、s)	13.9	14.4	622	9.4
15 (PE、20、s)	15.2	13.3	444	13.5
16 (PE、20、p)	16.7	12.1	313	21.3

【0034】

表1から分かる通り、PPまたはRBを用いた場合、木粉を20～51重量%混練しても、混練前とさほど変わらない引張強度および曲げ強度が得られた。さらに、曲げ弾性率については、混練前よりも大幅に向上していた。すなわち、上記実施例1～16の樹脂組成物は、本発明の製造方法で製造したことにより、均一かつ密な組織状態が得られたため、機械的強度が高くなったと考えられる。ま

た、スクリー成形機を用いてもプランジャー成形機を用いても同様に良好な結果が得られることが分かった。なお、前記ヘンシェルミキサーで加熱攪拌した混合物を室温まで冷却して成形機に投入し混練した場合、成形機を加熱してポリプロピレンを溶融させようとした際に木粉の炭化が起こり、混練が成功しなかった。

【0035】

(実施例 17～20)

次に、ポリプロピレンおよび水酸化マグネシウム粉末を含む樹脂組成物を製造した。すなわち、まず、水酸化マグネシウム（中国産天然水酸化マグネシウム、富士タルク工業株式会社より購入）を準備し、次に、これを前記トルネードミル 250 型を用いて粉碎し、微細水酸化マグネシウム粉末を作製した。粉碎は、前記トルネードミル 250 型の設定条件を、ローター径 250 mm、羽根数 6 枚、モーター容量 7.5 kW×2、ローター回転数 7000 rpm に設定して行なった。

【0036】

なお、前記水酸化マグネシウムの粉碎前および粉碎後の粒度分布を、日機装株式会社の商品名 Model 9320-X100 という機器を用いて測定した。図 1 および 2 に粉碎前の粒度分布のグラフおよび表を、図 3 および 4 に粉碎後の粒度分布のグラフおよび表をそれぞれ示す。前記各図から分かる通り、粉碎前は粒径が約 1～100 μm の広範囲に分散していたが、粉碎後は粒径 1.0～10.0 μm の範囲に 95.0% 以上の粒子が集中しており、粒径が細かく揃った粉末が得られたことが分かる。

【0037】

そして、この微細水酸化マグネシウム粉末およびポリプロピレンペレットを用いて前記樹脂組成物を製造した。すなわち、木粉 51 重量% に代えて前記微細水酸化マグネシウム粉末 30 重量%、35 重量% または 40 重量% を混合することと、スクリー成形機投入直前の攪拌混合物温度を 80℃ とすることと、スクリー成形機の加熱温度を 170℃ とすること以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を作製した。前記微細水酸化マグネシウム粉末含有量が 30 重量%、35 重

量%および40重量%のものをそれぞれ実施例17、18および19とする。さらに、前記微細水酸化マグネシウム粉末に代えて市販の難燃剤用水酸化マグネシウム粉末（協和化学株式会社、商品名キスマ5A）を40重量%混合する以外は実施例17～19と同様にして樹脂組成物を製造した。これを実施例20とする。これら実施例17～20の樹脂組成物は、実施例1と同様、ポリプロピレンと水酸化マグネシウムとが均一に混練されていることを確認した。

【0038】

上記実施例17～20の樹脂組成物について、密度（ g/cm^3 ）、メルトインデックス（MI、 $\text{g}/10\text{min}$ ）、引張強度（MPa）、曲げ強度（MPa）、曲げ弾性率（MPa）、Izod衝撃値（ kJ/m^2 ）および難燃性（酸素指数、mm）を測定した。引張強度、曲げ強度および曲げ弾性率の測定条件は、支点間距離5cm、チャート速度5cm/min、曲げ速度0.5cm/minで行なった。また、難燃性測定は、UL94水平燃焼試験法を用い、MST0210-03射出成形法により成形した試験片を使用して、 $V=\text{mm}/\text{min}$ で行なった。下記表2にその結果を示す。各測定値は、それぞれ3回ずつ測定した値の平均値である。

【0039】

（表2）

実施例番号	17	18	19	20
密度	1.21	1.22	1.24	1.25
MI	11.8	11.1	9.6	10
引張強度	22	23	23	21
曲げ強度	36	39	39	35
曲げ弾性率	2285	2555	2456	2210
Izod衝撃値	23.3	22.2	20.1	14.7
難燃性	20.0	23.0	23.0	23.5

【0040】

表2から分かる通り、実施例17～20の樹脂組成物は、いずれも高い難燃性および機械的強度を備えていた。特に、実施例17～19は、Izod衝撃値が

20. 1～23. 3と衝撃に強く、さらに、実施例17より、難燃剤添加量を30重量%まで減らしても高い難燃性が得られることが分かった。これらは、市販の難燃剤用水酸化マグネシウムよりもさらに粒径が細かく均一な粉末を用いたことによる効果である。すなわち、本発明の製造方法を用いることにより、難燃剤の微細粉末を樹脂中に均一に混練し、難燃性と機械的強度との両立を実現することができた。さらに、難燃剤添加量を減らすことによるコスト節減の効果も得られる。なお、前記ヘンシェルミキサーで加熱攪拌した混合物を室温まで冷却して成形機に投入し混練した場合、本実施例のような均一な混練は困難であった。特に前記微細水酸化マグネシウムを含む混合物では、微細粉末の凝集が起こり、均一な混練ができなかった。

【0041】

(実施例21および22)

次に、ポリプロピレン、水酸化マグネシウム粉末および水酸化アルミニウム粉末を用いて樹脂組成物を製造した。すなわち、前記微細水酸化マグネシウム粉末に代えて、前記天然水酸化マグネシウム粉末および水酸化アルミニウム粉末（昭和電工株式会社、商品名ハイジライト）をそれぞれ30重量%および10重量%混合する以外は実施例17～20と同様にして樹脂組成物を製造した。これを実施例21とする。さらに、前記天然水酸化マグネシウム粉末および前記水酸化アルミニウム粉末の混合量をそれぞれ20重量%ずつとする以外は実施例21と同様にして樹脂組成物を製造した。これを実施例22とする。これら実施例21および22の樹脂組成物は、実施例1と同様、ポリプロピレン、水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムが均一に混練されていることを確認した。また、これら実施例21および22について、実施例17～20と同様にして各物性値を測定した。表3にその結果を示す。

【0042】

(表3)

実施例番号	21	22
密度	1.2	1.2
MI	10.6	10.4

引張強度	20.1	19.5
曲げ強度	35.5	34.2
曲げ弾性率	2189.0	2333.0
I z o d 衝撃値	15.0	15.5
難燃性	23.0	20.5

【0043】

表3から分かる通り、実施例21および22の樹脂組成物は、実用に適する高い難燃性および機械的強度を有していた。すなわち、本発明の製造方法を用いることにより、熱分解しやすい水酸化アルミニウムを融点の高いポリプロピレン中に均一に混練し、高い難燃性および機械的強度を発揮することができた。なお、前記ヘンシェルミキサーで加熱攪拌した混合物を室温まで冷却して成形機に投入し混練した場合、成形機を加熱してポリプロピレンを溶融させようとした際に水酸化アルミニウムの分解が起こり、混練が成功しなかった。

【0044】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明の製造方法によれば、微粒子や低温で分解しやすい添加剤を樹脂中に均一に混練することが可能である。本発明の製造方法によれば、熱分解しやすい水酸化アルミニウム粒子や凝集しやすい微細水酸化マグネシウム粒子等の無機難燃剤を樹脂中に均一に混練し、高い難燃性および機械的強度を得ることができる。このような樹脂組成物は、様々な用途に使用することができるが、例えば電線用被膜として好適であり、この被膜を含む電線は耐熱性、耐衝撃性、耐摩耗性等に優れ柔軟性がある。さらに、本発明の製造方法により混練することのできる添加剤は無機難燃剤に限定されず、それ以外にも種々の添加剤を用いることが可能である。例えば、廃木材等を粉碎して本発明の製造方法により樹脂中に混練することにより、廃木材を樹脂組成物用充填剤として有効利用し、機械的強度に優れた樹脂組成物を製造することができるため、廃木材の有効なリサイクルが可能となる。また、従来の方法では樹脂中への混練が難しかった茶殻粉碎物を混練することで、抗菌性や芳香性を有する樹脂組成物を製造すること等も可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

天然水酸化マグネシウムの粒度分布を示すグラフである。

【図 2】

図 1 における粒度分布を示す表である。

【図 3】

図 1 の天然水酸化マグネシウムを粉碎した後の粒度分布を示すグラフである。

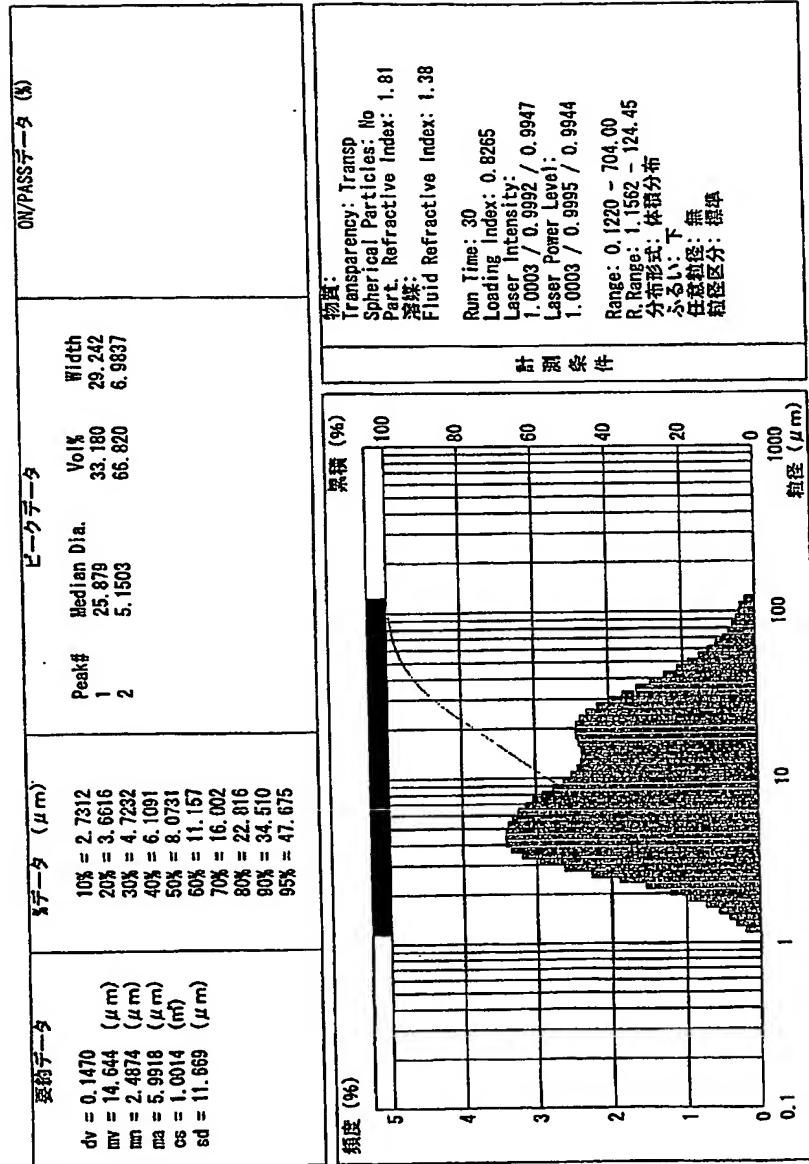
【図 4】

図 3 における粒度分布を示す表である。

【書類名】

図面

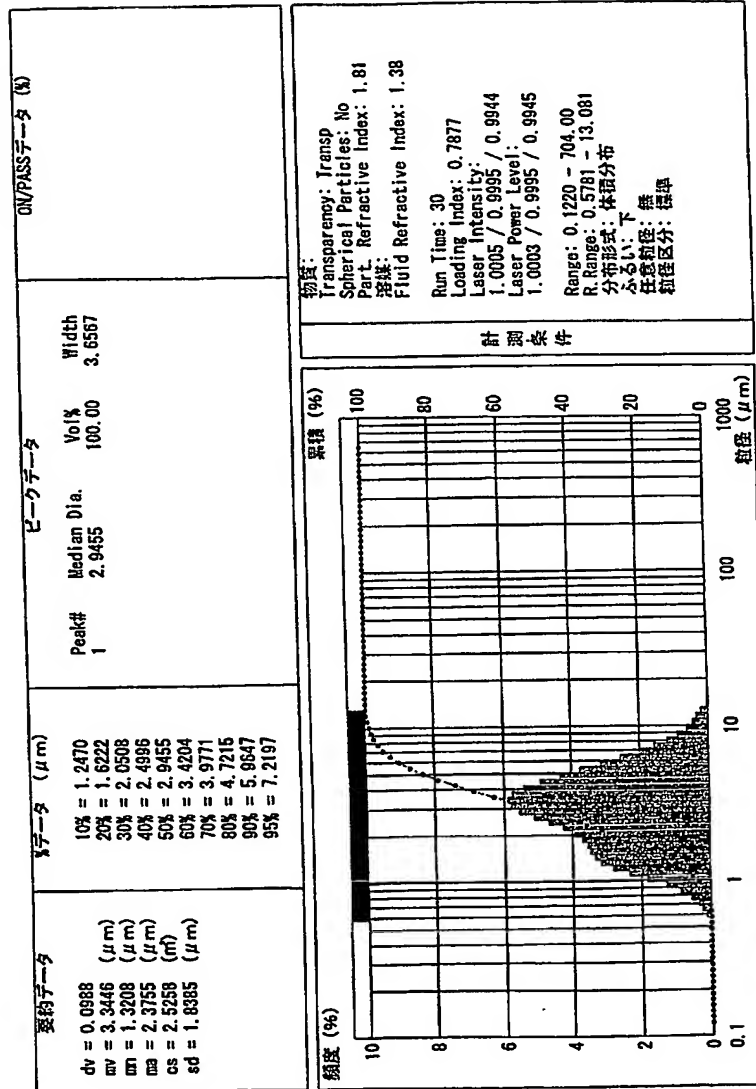
【図 1】



【図 2】

Ch.	粒径	累積	頻度	Ch.	粒径	累積	頻度	Ch.	粒径	累積	頻度
1	704.00	100.00	0.00	26	80.696	98.82	0.38	51	9.2499	54.43	2.77
2	645.57	100.00	0.00	27	73.999	98.44	0.45	52	8.4822	51.66	2.91
3	591.99	100.00	0.00	28	67.857	97.99	0.55	53	7.7782	48.75	3.04
4	542.86	100.00	0.00	29	62.225	97.44	0.66	54	7.1326	45.71	3.15
5	497.80	100.00	0.00	30	57.061	96.78	0.78	55	6.5406	42.56	3.25
6	456.49	100.00	0.00	31	52.325	96.00	0.92	56	5.9978	39.31	3.33
7	418.60	100.00	0.00	32	47.982	95.08	1.08	57	5.5000	35.98	3.39
8	383.86	100.00	0.00	33	44.000	94.00	1.25	58	5.0435	32.59	3.42
9	352.00	100.00	0.00	34	40.348	92.75	1.44	59	4.6249	29.17	3.43
10	322.79	100.00	0.00	35	36.999	91.31	1.63	60	4.2411	25.74	3.41
11	296.00	100.00	0.00	36	33.929	89.68	1.82	61	3.8891	22.33	3.35
12	271.43	100.00	0.00	37	31.113	87.86	2.00	62	3.5663	18.98	3.20
13	248.90	100.00	0.00	38	28.530	85.86	2.16	63	3.2703	15.78	2.96
14	228.24	100.00	0.00	39	26.163	83.70	2.31	64	2.9989	12.82	2.64
15	209.30	100.00	0.00	40	23.991	81.39	2.40	65	2.7500	10.18	2.27
16	191.93	100.00	0.00	41	22.000	78.99	2.45	66	2.5218	7.91	1.90
17	176.00	100.00	0.00	42	20.174	76.54	2.46	67	2.3125	6.01	1.54
18	161.39	100.00	0.00	43	18.500	74.08	2.45	68	2.1205	4.47	1.22
19	148.00	100.00	0.00	44	16.964	71.63	2.42	69	1.9445	3.25	0.96
20	135.71	100.00	0.00	45	15.556	69.21	2.39	70	1.7832	2.29	0.74
21	124.45	100.00	0.14	46	14.265	66.82	2.38	71	1.6352	1.55	0.57
22	114.12	99.86	0.22	47	13.081	64.44	2.40	72	1.4994	0.98	0.43
23	104.65	99.64	0.23	48	11.996	62.04	2.44	73	1.3750	0.55	0.34
24	95.965	99.41	0.27	49	11.000	59.60	2.53	74	1.2609	0.21	0.21
25	88.000	99.14	0.32	50	10.087	57.07	2.64	75	1.1562	0.00	0.00

【図 3】



【図 4】

Ch.	粒徑	累積	頻度	Ch.	粒徑	累積	頻度	Ch.	粒徑	累積	頻度	Ch.	粒徑	累積	頻度
1	704.00	100.00	0.00	26	80.686	100.00	0.00	51	9.2499	98.40	0.87	76	1.0603	5.21	1.82
2	645.57	100.00	0.00	27	73.999	100.00	0.00	52	8.4822	97.53	1.18	77	0.9723	3.39	1.21
3	591.99	100.00	0.00	28	67.857	100.00	0.00	53	7.7782	96.35	1.57	78	0.8916	2.12	0.86
4	542.86	100.00	0.00	29	62.225	100.00	0.00	54	7.1326	94.78	2.02	79	0.8176	1.26	0.55
5	497.80	100.00	0.00	30	57.051	100.00	0.00	55	6.5406	92.76	2.56	80	0.7497	0.71	0.34
6	456.49	100.00	0.00	31	52.325	100.00	0.00	56	5.9978	90.20	3.13	81	0.6875	0.37	0.24
7	418.60	100.00	0.00	32	47.982	100.00	0.00	57	5.5000	87.07	3.75	82	0.6304	0.13	0.13
8	383.86	100.00	0.00	33	44.000	100.00	0.00	58	5.0435	83.32	4.36	83	0.5781	0.00	0.00
9	352.00	100.00	0.00	34	40.348	100.00	0.00	59	4.6249	78.96	4.94	84	0.5301	0.00	0.00
10	322.79	100.00	0.00	35	36.999	100.00	0.00	60	4.2411	74.02	5.42	85	0.4861	0.00	0.00
11	296.00	100.00	0.00	36	33.929	100.00	0.00	61	3.8891	68.60	5.76	86	0.4458	0.00	0.00
12	271.43	100.00	0.00	37	31.113	100.00	0.00	62	3.5663	62.84	5.89	87	0.4088	0.00	0.00
13	248.90	100.00	0.00	38	28.530	100.00	0.00	63	3.2703	56.95	5.55	88	0.3749	0.00	0.00
14	228.24	100.00	0.00	39	26.163	100.00	0.00	64	2.9889	51.15	5.12	89	0.3437	0.00	0.00
15	209.30	100.00	0.00	40	23.991	100.00	0.00	65	2.7500	45.60	4.70	90	0.3152	0.00	0.00
16	191.93	100.00	0.00	41	22.000	100.00	0.00	66	2.5218	40.48	4.26	91	0.2891	0.00	0.00
17	176.00	100.00	0.00	42	20.174	100.00	0.00	67	2.3125	35.78	3.94	92	0.2651	0.00	0.00
18	161.39	100.00	0.00	43	18.500	100.00	0.00	68	2.1205	31.52	3.71	93	0.2431	0.00	0.00
19	148.00	100.00	0.00	44	16.964	100.00	0.00	69	1.9445	27.68	3.55	94	0.2229	0.00	0.00
20	135.71	100.00	0.00	45	15.556	100.00	0.00	70	1.7832	23.87	3.47	95	0.2044	0.00	0.00
21	124.45	100.00	0.00	46	14.265	100.00	0.00	71	1.6352	20.32	3.34	96	0.1874	0.00	0.00
22	114.12	100.00	0.00	47	13.081	100.00	0.00	72	1.4994	16.85	3.15	97	0.1719	0.00	0.00
23	104.65	100.00	0.00	48	11.986	99.80	0.33	73	1.3750	13.51	2.82	98	0.1576	0.00	0.00
24	95.955	100.00	0.00	49	11.000	99.47	0.45	74	1.2609	10.36	2.82	99	0.1445	0.00	0.00
25	88.000	100.00	0.00	50	10.087	99.02	0.62	75	1.1562	7.54	2.33	100	0.1325	0.00	0.00

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微粒子や低温で分解しやすい添加剤を樹脂中に均一に混練することが可能な樹脂組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】 まず、熱可塑性樹脂と添加剤とを予備加熱して混合し、この混合物を加熱状態のままで混練工程に移行する。そして、前記混合物を加熱混練し、押出成形等により成形して目的の樹脂組成物を得る。本発明では、前記混合物が加熱状態のまま混練工程に移行することにより、微粒子状の添加剤も凝集しにくく、均一に混練することが可能である。また、混練時の加熱温度を従来よりはるかに低くできるため、低温で分解しやすい添加剤の混練も可能となる。

【選択図】 なし

特願 2002-297942

出願人履歴情報

識別番号

[592248455]

1. 変更年月日

1992年11月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪市平野区加美北5丁目7番10号

氏 名

三山化成株式会社